

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click Display Select d.
- To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save S l cted.
- To have records sent as hardcopy or via email, click Send R sults.

<input checked="" type="checkbox"/> Select All	<input type="checkbox"/> Clear Selections	<input type="button" value="Print/Save Selected"/>	<input type="button" value="Send Results"/>	<input type="button" value="Display Selected"/>	Format Free
--	---	--	---	---	----------------

1. ☐ 1/5/1 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009470908

WPI Acc No: 1993-164447/199320

XRAM Acc No: C93-073110

Preventing colouration of maleic anhydride - comprises addn.  
of acetyl- acetone-copper and zinc chloride

Patent Assignee: NIPPON OILS & FATS CO LTD (NIOF )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5097838	A	19930420	JP 91260677	A	19911008	199320 B

Priority Applications (No Type Date): JP 91260677 A 19911008

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5097838	A	4	C07D-307/60	

Abstract (Basic): JP 5097838 A

Preventing colouration of maleic anhydride comprises adding 0.01-10 ppm acetylacetone copper and 0.1-10 ppm zinc chloride to the maleic anhydride.

The acetylacetone copper must have a purity of at least 98% and the zinc chloride at least 96%. The acetylacetone copper has a solubility in maleic anhydride of 500 ppm and the zinc chloride of 500 ppm.

USE/ADVANTAGE - Prevents colouration during long storage or when melted by heating, without pptn. of the stabiliser causing corrosion of equipment, preserving the colour of maleic anhydride.

In an example, 0.05 ppm acetylacetone copper and 1.0 ppm zinc chloride were added to 130g maleic anhydride purified by distn.. The obtd sample had a melt colour measured at 70 deg.C. of 5 as determined by comparing with the Hazen standard by JIS-K-1359 and was kept for 30 days at 30 to 70 deg.C. with the resultant melt colour of 5 or 15 respectively. When the mixed sample was heated for 60 min. at 180 deg.C., it had a heating melt colour of 40. The mixed sample also had a heating melt colour, after being kept for 30 days at 30 or 70 deg.C.

Dwg. 0/0

Title Terms: PREVENT; COLOUR; MALEIC; ANHYDRIDE; COMPRISE; ADD; ACETYL;  
ACETONE; COPPER; ZINC; CHLORIDE

Derwent Class: A41; E13

International Patent Class (Main): C07D-307/60

International Patent Class (Additional): C08F-022/06

File Segment: CPI

Derwent WPI (Dialog® File 352): (c) 2003 Thomson Derwent. All rights reserved.

<input checked="" type="checkbox"/> Select All	<input type="checkbox"/> Clear Selections	<input type="button" value="Print/Save Selected"/>	<input type="button" value="Send Results"/>	<input type="button" value="Display Selected"/>	Format Free
--	---	--	---	---	----------------

© 2003 The Dialog Corporation

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-97838

(43)公開日 平成5年(1993)4月20日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 307/60		Z 7729-4C		
C 0 8 F 22/06	M L T	7242-4J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-260677

(22)出願日 平成3年(1991)10月8日

(71)出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

(72)発明者 竹内 利久

大分県大分市高城台23-2

(72)発明者 高橋 正司

大分県大分市森町102-33

(72)発明者 古賀 尚賢

大分県大分市明野西二丁目26-1-302

(74)代理人 弁理士 酒井 一 (外2名)

(54)【発明の名称】 無水マレイン酸の着色防止方法

(57)【要約】

【構成】 無水マレイン酸にアセチルアセトン銅0.01~10ppmと塩化亜鉛0.1~10ppmとを添加することを特徴とする無水マレイン酸の着色防止方法。

【効果】 本発明の無水マレイン酸の着色防止方法では、長期保存時および加熱溶融時においても着色しない色相の良好な無水マレイン酸を得ることができ、また安定剤の析出等による装置の腐蝕等がないので、無水マレイン酸の保存に際して有用である。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 無水マレイン酸にアセチルアセトン銅0.01~10ppmと塩化亜鉛0.1~10ppmとを添加することを特徴とする無水マレイン酸の着色防止方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【産業上の利用分野】** 本発明は、無水マレイン酸の長期保存及び加熱溶融時の着色防止方法に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** 無水マレイン酸は、工業的にはベンゼンあるいは炭素数4の炭化水素留分を触媒存在下にて、接触気相酸化することにより得ており、得られた無水マレイン酸は減圧蒸留等の方法により精製されている。

**【0003】** しかしながら、工業的に生産された無水マレイン酸は、蒸留等により精製しても酸化副生成物等の微量の不純物が除去困難であるために熱安定性に劣り、また加熱溶融時に着色するという問題がある。更に無水マレイン酸は、固体状若しくは液体状にて長期保存した場合、着色が著しく促進され、無水マレイン酸を原料とする各種二次製品の品質を損なう等の問題がある。

**【0004】** そこで工業原料として無水マレイン酸を用いる場合は、その純度の向上、凝固点の向上および遊離酸の除去等は勿論、その他固体状若しくは液体状における長期保存時および加熱溶融時において着色しないことが要求されており、無水マレイン酸の着色防止方法が種々提案されている。

**【0005】** 前記無水マレイン酸の着色防止方法としては、例えば、特公昭41-19045号公報において、カテコール、ピロガロール及び没食子酸エステル類と亜鉛、銅、アルミニウムあるいはその酸化物又はその塩類とを併用する着色防止方法が開示され、また特開平2-196778号公報には、没食子酸エステル類、塩化第一銅及び塩化亜鉛を、特定割合にて併用する着色防止方法が開示されている。

**【0006】**

**【発明が解決しようとする課題】** しかしながら、前述の方法においては、未だ加熱溶融時において現在の厳しい品質要求を満足しておらず、またフェノール類やカテコール等においては、微量の添加でもそれ自体によって着色し、更に高温加熱溶融時には失効するという問題がある。また塩化第一銅等の塩化物は、無水マレイン酸に対する溶解度が非常に小さいために、工業的規模においては析出しやすく、着色防止効果に乏しいという問題があり、かつ析出した塩化物による装置の腐蝕あるいは配管の詰まり等が生じるという問題がある。

**【0007】** 従って本発明の目的は、着色防止のための添加剤が析出せず、長期間着色を防止することができる無水マレイン酸の着色防止方法を提供することにある。

**【0008】**

**【課題を解決するための手段】** 本発明によれば、無水マレイン酸にアセチルアセトン銅0.01~10ppmと塩化亜鉛0.1~10ppmとを添加することを特徴とする無水マレイン酸の着色防止方法が提供される。

**【0009】** 本発明の着色防止方法は、アセチルアセトン銅と塩化亜鉛とを、特定濃度にて無水マレイン酸に添加することにより無水マレイン酸の着色を防止することができる。

**【0010】** 本発明において用いるアセチルアセトン銅としては、通常の市販品を用いることができるが、着色防止能をより向上させるために純度98%以上のものを用いるのが好ましい。

**【0011】** また本発明において用いる塩化亜鉛としては、通常の市販品を用いることができるが、着色防止能をより向上させるために純度96%以上のものを用いるのが好ましい。

**【0012】** 前記アセチルアセトン銅の添加量は、無水マレイン酸の重量に対して0.01~10ppmである。前記アセチルアセトン銅の添加量が0.01ppm未満の場合には、安定化能力が小さく、10ppmを超えるとアセチルアセトン銅自体による着色が生じる。また、前記塩化亜鉛の添加量は0.1~10ppmである。塩化亜鉛の添加量が0.1ppm未満の場合には着色防止が不充分であり、10ppmを超えると装置の腐蝕等の問題が生じる。

**【0013】** 本発明の着色防止方法を使用することができる無水マレイン酸は、通常の方法で生産されたものであれば特に限定されるものではない。

**【0014】** 本発明の着色防止方法において前記アセチルアセトン銅と塩化亜鉛との添加方法は特に限定されるものではないが、蒸留工程後の精製無水マレイン酸または溶融液状の無水マレイン酸に所定量添加攪拌するのが好ましい。この際アセチルアセトン銅と塩化亜鉛とのどちらを先に添加しても良く、またあらかじめ混合したものを添加しても良い。

**【0015】**

**【発明の効果】** 本発明の無水マレイン酸の着色防止方法により、長期保存時および加熱溶融時においても着色しない色相の良好な無水マレイン酸を得ることができ、また安定剤の析出等による装置の腐蝕等がなく、無水マレイン酸の保存に際して有用である。

**【0016】**

**【実施例】** 次に参考例、実施例、比較例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

**【0017】**

**【参考例】** 無水マレイン酸に対する各種安定剤の溶解度を測定した。その結果を表1に示す。

**【0018】**

**【表1】**

3 安 定 剤	4 溶 解 度 ( p p m )
塩化第一銅	0 . 3
塩化第二銅	0 . 3
アセチルアセトン銅	5 0 0
塩化亜鉛	5 0 0

【0019】

【実施例1～6】蒸留精製した無水マレイン酸130gに、アセチルアセトン銅と塩化亜鉛とを表2に示す濃度となるように加え、精製無水マレイン酸混合物を調製した。次いで得られた混合物を内径25mm、長さ250mmのスリ合わせ栓付き無色透明の試験管に採り、70℃で溶解、攪拌し良く混合した。

【0020】これをJIS-K-1359法に準じてハーゼン色数標準液と比色し、溶解色（APHA数で示す）とした。

【0021】熱安定性試験は、上記精製無水マレイン酸混合物を含む試験管を180℃に保存した油浴中に60分間浸漬した後、これを取り出し、ハーゼン色数標準液と比色し加熱溶解色（APHA数で示す）とした。また

得られた試料を固体状で30日間保存した場合と、液体状70℃で30日間保存した場合について、それぞれ溶解色と加熱溶解色を測定し、経日変化試験を行なった。結果を表2に示す。

【0022】

【比較例1】添加剤を用いていない無水マレイン酸について、実施例1と同様に各種試験を行なった。結果を表2に示す。

【0023】

【比較例2, 3】表2に示す添加剤を用いた以外は、実施例1と同様にして各種試験を行なった。結果を表2に示す。

【0024】

【表2】

	安定化剤	添加量 (ppm)	溶融色 (A P H A)		加熱溶融色 (A P H A)	
			添加直後	30℃30日	添加直後	30℃30日
実施例 1	A A c u * Z n C l <sub>2</sub>	0.05 1.0	5	5	40	55
実施例 2	A A c u Z n C l <sub>2</sub>	0.1 2.0	5	5	45	50
実施例 3	A A c u Z n C l <sub>2</sub>	0.4 1.0	5	5	40	45
実施例 4	A A c u Z n C l <sub>2</sub>	0.5 3.0	5	5	40	45
実施例 5	A A c u Z n C l <sub>2</sub>	1.0 1.0	5	5	45	50
実施例 6	A A c u Z n C l <sub>2</sub>	0.3 2.0	5	5	40	45
比較例 1	-	-	5	20	>400	>500
比較例 2	C u C l Z n C l <sub>2</sub>	0.1 1.0	5	10	60	80
比較例 3	C u C l Z n C l <sub>2</sub>	0.3 1.0	5	析出	50	析出

\* アセチルアセトン銅